

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Sumita, Katsuhiko et al
January 5, 2001
Birch, Stewart, Kolbach, & Bird
(703)205-8000 CIP
2224-0181P
2002

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 2月 17日

出願番号

Application Number:

特願 2000-039981

出願人

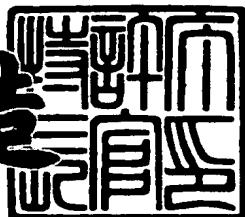
Applicant(s):

ダイセル化学工業株式会社

2000年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特 2000-3094469

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000016

【提出日】 平成12年 2月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部500

【氏名】 隅田 克彦

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家940

【氏名】 大村 雅也

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090686

【弁理士】

【氏名又は名称】 鍾田 充生

【電話番号】 06-6361-6937

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009829

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001562

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 記録用シート及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の少なくとも一方の面に、親水性重合体で構成された多孔質層を有するシートであって、前記多孔質層が、20℃における水100gに対する溶解性が0.01～2gの有機酸を含有する記録用シート。

【請求項2】 親水性重合体100重量部に対して2～100重量部の割合で有機酸を含有する請求項1記載の記録用シート。

【請求項3】 親水性重合体が、セルロース誘導体、ビニル系重合体及びポリスルホン系重合体から選択された少なくとも一種である請求項1記載の記録用シート。

【請求項4】 多孔質層が、相転換法によるミクロ相分離構造を有している請求項1記載の記録用シート。

【請求項5】 多孔質層の平均孔径が0.005～10μmである請求項1記載の記録用シート。

【請求項6】 多孔質層と基材とが剥離可能である請求項1記載の記録用シート。

【請求項7】 多孔質層と基材との層間接着強度が1～500g/15mmである請求項1記載の記録用シート。

【請求項8】 画像形成後の記録用シートにおいて、非画像部における多孔質層と基材との層間接着強度をFnとし、画像部における多孔質層と基材との層間接着強度をFpとしたとき、下記式(1)を満足する請求項1記載の記録用シート。

$$|F_p - F_n| < 150 \text{ g} / 15 \text{ mm} \quad (1)$$

【請求項9】 基材シートの少なくとも一方の面に、親水性重合体、親水性重合体の良溶媒、親水性重合体の貧溶媒、及び20℃における水100gに対する溶解性が0.01～2gの有機酸を含む樹脂溶液を塗布した後、相転換法により多孔質層を形成する記録用シートの製造方法。

【請求項10】 基材シートの少なくとも一方の面に、親水性重合体、親水

性重合体の良溶媒、及び親水性重合体の貧溶媒を含む樹脂溶液を塗布した後、相転換法により多孔質層を形成し、次いで20℃における水100gに対する溶解性が0.01～2gの有機酸を含む溶液を塗布し、脱溶媒する記録用シートの製造方法。

【請求項11】 請求項1記載の記録用シートの多孔質層上に画像を記録した後、多孔質層を基材から剥離する記録画像の形成方法。

【請求項12】 請求項1記載の記録用シートの多孔質層上に画像を記録した後、カバーシートを多孔質層上に積層して一体化し、さらにそのカバーシート及び多孔質層を基材から剥離する記録画像の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は記録用シート及びその製造方法に関する。さらに詳しくはインクジェット記録方式におけるインクの吸収性、耐ブロッキング性、記録画像の耐水性、耐候性、色再現性に優れ、かつ表面光沢、記録画像の鮮明性に優れた記録用シート及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式は、フルカラー化が容易であり、低騒音で印字品質が良好で、かつ経済性にも優れるので、近年急速に普及しつつあり、オフィスや一般家庭用のプリンターやサインディスプレイ用の広幅プリンターに使用されている。インクジェット記録においては、インク噴射ノズルの詰まりを防ぐために、乾燥性の低いインクが要求され、さらに安全性、記録適性の点から、主に水性インクが一般的に使用されている。インクは噴射ヘッドから記録用シートに向けて小滴で噴射され、記録用シートは速やかにインクを吸収して画像を記録することが要求される。

【0003】

例えば、インク吸収性の低い記録用シートでは、記録終了後も長時間インクが乾燥定着せずにシート表面に残っているため、記録装置の送りロールに触れたり

、作業者が触れたり、重ね合わせたりすると、乾燥定着していないインクで記録部分が汚れる。また、高密度画像部では、多量に供給されたインクが吸収されず、各色のインクが混合して、記録した画像や文字の質が低下したり、記録用シート表面で流れ出す。

【0004】

これらの問題を解決するために、従来からいくつかの提案がなされてきた。例えば、特開昭59-174381号公報、特開昭60-224578号公報には、支持体上に澱粉、水溶性セルロース誘導体、ポリビニルアルコール等の親水性重合体をインク受容層として使用することが提案されているが、この記録用シートでは、インク吸収性を満足しても、シート自体の耐水性が悪く、インク受容層や記録部が水に溶け出したり、表面がべとついてシートを重ね合わせた時にブロッキングが生じる。

【0005】

また、特公平3-72460号公報には、インク透過性表面層とインク吸収性下地層との組み合わせからなり、インクを下地層で吸収し表面層で耐ブロッキングを改善する方法が提案されている。しかし、インクが表面層を通過して下地層に吸収されるために、インクが記録用シートに深く浸透し、記録部分の色濃度を高めることが困難であるうえに、表面層と下地層とが層間剥離し易く、下地層の耐水性も低い。

【0006】

また、インク吸収層として多孔質層を設け、毛細管現象によりインクを吸収させることも提案されている。例えば、特開昭58-110287号公報、特開平5-51470号公報には、シリカなどの微粒子を凝集し、粒子同士の間隙で構成されている空孔を有する多孔質層を支持体上に設けた記録用シートが提案されている。これらの記録用シートは、インク吸収性は向上するが、粒子の光散乱により透明性や表面光沢が低く、透明性が要求されるOHP（オーバーヘッドプロジェクター）シートや高表面光沢が要求される写真等の高画質画像には不適である。特開平10-278417号公報には、支持体上に設けたインク吸収層の上に、さらに多孔質層を設けた記録用シートが提案されているが、この記録用シート

トも高画質画像用途においては充分ではない場合がある。

【0007】

さらに、特開昭61-86251号公報には、インク吸収層に多孔性プラスチック薄膜層を積層する記録用シートが提案されているが、多孔性プラスチック薄膜がポリエチレンやポリプロピレン等の疎水性プラスチックで形成されているために、水系インクが主に使用されるインクジェット記録ではインク透過性が充分ではなく、また、多孔性プラスチック薄膜が熱圧着法で積層するために、孔がつぶれたり、変形する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、インクの吸収性、耐ブロッキング性に優れるとともに、表面光沢、記録画像の鮮明性を大きく向上できる記録用シート及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

また、本発明の他の目的は、記録画像の耐水性、耐候性、色再現性が優れる記録用シート及びその製造方法を提供することにある。

【0010】

また、本発明の更に他の目的は、インク受像層と基材との間に適度な層間接着強度を形成するとともに、優れた剥離性を有する記録用シート及びその製造方法を提供することにある。

【0011】

さらに、本発明の別の目的は、鮮明性及び色再現性を大きく向上できる記録画像の形成方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために銳意検討の結果、基材上に特定の有機酸を含有する親水性重合体で構成された多孔質層を設けると、記録用シートのインクの吸収性、耐ブロッキング性を大幅に改善できるとともに、表面光沢、記録画像の鮮明性等を大幅に改善できることを見出し、本発明を完成した。

【0013】

すなわち、本発明の記録用シートは、基材の少なくとも一方の面に、親水性重合体で構成された多孔質層を有するシートであって、前記多孔質層が、20℃における水100gに対する溶解性が0.01～2g程度の有機酸を含有する。前記有機酸の割合は、前記親水性重合体100重量部に対して2～100重量部程度である。前記親水性重合体は、セルロース誘導体、ビニル系重合体及びポリスルホン系重合体から選択された少なくとも一種であつてよい。前記多孔質層は、相転換法によるミクロ相分離構造を有してよく、多孔質層の平均孔径が0.005～10μm程度である。多孔質層と基材とは剥離可能でよく、多孔質層と基材との層間接着強度が1～500g/15mmでよい。また、画像形成後の記録用シートにおいて、非画像部における多孔質層と基材との層間接着強度をFnとし、画像部における多孔質層と基材との層間接着強度をFpとしたとき、下記式(1)を満足してよい。

【0014】

$$|F_p - F_n| < 150 \text{ g} / 15 \text{ mm} \quad (1)$$

本発明には、基材シートの少なくとも片面に、基材シートの少なくとも一方の面に、親水性重合体、親水性重合体の良溶媒、親水性重合体の貧溶媒、及び20℃における水100gに対する溶解性が0.01～2g程度の有機酸を含む樹脂溶液を塗布した後、相転換法により多孔質層を形成する記録用シートの製造方法も含まれる。また、基材シートの少なくとも一方の面に、親水性重合体、親水性重合体の良溶媒、及び親水性重合体の貧溶媒を含む樹脂溶液を塗布した後、相転換法により多孔質層を形成し、次いで20℃における水100gに対する溶解性が0.01～2g程度の有機酸を含む溶液を塗布し、脱溶媒する記録用シートの製造方法も含まれる。

【0015】

また、本発明には、前記記録用シートの多孔質層上に画像を記録した後、多孔質層を基材から剥離する記録画像の形成方法や、前記記録用シートの多孔質層上に画像を記録した後、カバーシートを多孔質層上に積層して一体化し、さらにそのカバーシート及び多孔質層を基材から剥離する記録画像の形成方法も含まれる

【0016】

【発明の実施の形態】

[基材]

基材の材質は特に制限はなく、例えば、紙、塗工紙、合成紙、不織布、又はプラスチックフィルムもしくはシート等が挙げられるが、強度、実用上の点から、紙、塗工紙、プラスチックフィルムもしくはシートが好ましく使用できる。

【0017】

紙、塗工紙としては、上質紙、ケント紙、アート紙等が例示できる。

【0018】

合成紙、プラスチックフィルムもしくはシートを構成するポリマーとしては、オレフィン系重合体（例えば、ポリプロピレン等）、ハロゲン系重合体（例えば、ポリ塩化ビニルなど）、スチレン系樹脂（例えば、ポリスチレン、ゴム強化ポリスチレン、A B S樹脂等）、セルロース系樹脂（セルロース誘導体）（例えば、セルロースアセテートなど）、ポリエステル系樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等）、ポリカーボネート樹脂（例えば、ビスフェノールA型ポリカーボネートなど）、ポリアミド系樹脂（例えば、ナイロン6などの脂肪族ポリアミドなど）等が例示できる。さらに、これらの共重合体、ブレンド物、架橋物も使用することができる。これらのうち、機械的強度、作業性等の点から、ポリエステル系樹脂、特にポリエチレンテレフタレートなどのポリアルキレンアリレート系樹脂が好ましく使用できる。これらの樹脂は単独で又は2種以上組み合わせて单層フィルム又は積層フィルムとして使用できる。

【0019】

プラスチックフィルムもしくはシートには必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、滑材、顔料、紫外線吸収剤等を添加してもよい。また、多孔質層との接着性向上させるため、コロナ放電処理やアンダーコート処理等も行うこともできる。

【0020】

基材の厚みは、通常、インクジェットプリンターに挿入して画像を形成することを考慮すると、例えば、 $20\sim200\mu m$ 程度、好ましくは $50\sim170\mu m$ 程度、さらに好ましくは $80\sim150\mu m$ 程度である。

【0021】

[多孔質層]

多孔質層を構成する重合体としては、インクに対して高い濡れ性を有する多孔質層を形成できる限り、特に制限されず、種々の樹脂（熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂）が使用でき、通常、熱可塑性樹脂が使用される。熱可塑性樹脂としては、以下の樹脂又は重合体等が例示できる。

【0022】

(1) セルロース系樹脂（セルロース誘導体）：

セルロースエステル〔例えば、セルロースアセテート（酢酸セルロース）、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等の有機酸エステル；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル；硝酸酢酸セルロースなどの混酸エステル等〕

セルロースエーテル〔例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、イソブロピルセルロース、ブチルセルロース、ベンジルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、シアノエチルセルロース等〕

(2) ビニル系重合体：

オレフィン系重合体〔例えばオレフィン類の単独又は共重合体（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリイソブテン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリアレン、エチレン-プロピレン共重合体等）、オレフィン類と共に重合性单量体との共重合体（エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、変性ポリオレフィン等）〕

ハロゲン含有ビニル重合体〔例えば、ハロゲン含有ビニル单量体の単独又は共重合体（ポリビニルクロライドなど）、ハロゲン含有ビニル单量体と共に重合性单量体との共重合体（塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン-酢酸ビ

ニル共重合体、塩化ビニリデンー（メタ）アクリル酸共重合体、塩化ビニリデンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体等)]

ビニルエステル系重合体又はその誘導体 [例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアセタール系重合体 (ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール等)]

複素環式ビニル系重合体 [ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン等]

芳香族ビニル系重合体 [例えば、スチレン系重合体 (ポリスチレンなど) 、芳香族ビニル单量体と共に重合性单量体との共重合体 (スチレン-（メタ）アクリル酸C₁₋₁₀アルキルエステル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-マレイミド共重合体等)]

アリルアルコール系重合体 (例えば、アリルアルコール-C₁₋₆アルキルビニルエーテル共重合体)

ポリビニルケトン類 [例えば、ポリビニルメチルケトン、ポリビニルメチルイソブチルケトン、ポリメチルイソプロペニルケトン等]

ビニルエーテル系重合体 [例えば、ポリメチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体等]

(メタ) アクリル系重合体 [例えば、(メタ) アクリル系单量体 ((メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリル酸エステル单量体等) の单独又は共重合体、

(メタ) アクリル系单量体と共に重合性单量体 (ビニルエステル系单量体、ビニルピロリドンなどの複素環式ビニル系单量体、芳香族ビニル单量体、重合性不飽和ジカルボン酸又はその誘導体などのビニル系单量体)との共重合体]

(3) ポリスルホン系重合体 :

ポリスルホン (例えば、ポリヘキサメチレンスルホンなど) 、スルホン化ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等、その分子中に結合基-SO₂-を有する重合体

(4) ポリエステル系重合体 :

ポリアルキレンテレフタレート (例えば、1, 4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレートを含有する

ホモ又はコポリエステル等)、ポリアルキレンナフタレート(例えば、エチレンナフタレート、ブチレンナフタレートを含有するホモ又はコポリエステル)等

(5) ポリアミド系重合体:

脂肪族ポリアミド(例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12等)

(6) ポリカーボネート系重合体:

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)などのジヒドロキシ化合物とホスゲン又はジメチルカーボネートなどの炭酸ジエステルとの反応により得られる重合体

(7) ポリウレタン系重合体:

トリレンジイソシアネートなどのポリエチレングリコールなどのポリイソシアネートとポリオールとの反応により得られる重合体

(8) エポキシドから誘導される重合体:

ポリアルキレングリコール(例えば、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール)やエポキシ樹脂(例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂等のエーテル系エポキシ樹脂、アミン系エポキシ樹脂)

これらの重合体は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0023】

多孔質層を構成する重合体は、層表面及び孔の表面において、インクに対する濡れ性が高いものであれば、特に制限されず、対象となるインクの種類によって適宜選択すればよい。しかし、一般的に使用されるインクは水性インクが多く、その場合は、上記重合体のうち、特に親水性重合体が好ましい。なお、親水性重合体とは、水に対する接触角が 80° 未満(好ましくは $0 \sim 60^{\circ}$ 、特に $0 \sim 40^{\circ}$ 程度)の重合体を意味する。接触角とは、室温で重合体の表面上に水滴を置いた時、水滴の広がりが停止した時点で水滴の表面と重合体の表面との交点において、水滴に対する接線と重合体の表面との間の角のうち、水滴側の角度を指す。

【0024】

このような親水性重合体としては、セルロース誘導体[例えば、酢酸セルロー

ス（セルロースジアセテート、セルローストリニアセテート等）、セルロースプロピオネート、硝酸セルロース等のセルロースエステル類、エチルセルロースなどのセルロースエーテル類]、ビニル系重合体〔例えば、(メタ)アクリル系重合体（ポリメタクリル酸メチルなどのポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-ビニルピロリドン共重合体（例えば、アクリロニトリル含量50～99.9モル%程度の共重合体）、ポリアクリルアミド、ポリ-N-メチルアクリルアミド等）、ポリビニルピロリドン、ビニルエーテル系重合体（ポリメチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体等）、酢酸ビニル系重合体又はその誘導体（ポリ酢酸ビニル及びその部分ケン化物、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその部分ケン化物等）等]、ポリスルホン系重合体（例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等）、ポリエチレンギリコール、ポリエチレンイミン、ポリアミド、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。これらのうち、セルロース誘導体、ビニル系重合体、ポリスルホン系重合体が特に好ましい。

【0025】

また、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリスチレン等は上記定義においては疎水性である重合体であっても、界面活性剤、潤滑剤等の添加や塗布、プラズマ処理等の方法により表面に親水性を付与させることにより、本発明における親水性重合体に含まれる。

【0026】

多孔質層は、20℃における水100gに対する溶解性が0.01～2g、好ましくは0.01～1.5g程度の有機酸を含有する。この有機酸を含有することにより、画像の鮮明性(印字品質)を改善できる。

【0027】

前記有機酸には、芳香族ポリカルボン酸（フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等のC₈₋₁₂芳香族ポリカルボン酸又はその酸無水物など）、芳香族スルホン酸（ベンゼンスルホン酸、o-トルエンスルホン酸、m-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレン- α -スルホン酸、ナフタレン- β -スルホン酸等のC₆₋₁₀芳香族ポリ

カルボン酸等)、脂環族ポリカルボン酸(1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸等のC₈₋₁₀脂環族ポリカルボン酸など)、複素環式多価カルボン酸(ピリジンカルボン酸、ピリジントリカルボン酸、ピリジンテトラカルボン酸等)、脂肪族ポリカルボン酸(グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸等のC₂₋₁₀脂肪酸飽和ポリカルボン酸など、イタコン酸などのC₄₋₆脂肪族不飽和ポリカルボン酸など)等が含まれる。

【0028】

前記有機酸は塩としても使用でき、有機酸のカルボキシル基やスルホン酸基の一部又は全部が塩基との塩を形成してもよい。有機酸塩には、無機塩基(アンモニア、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属など)との塩、有機塩基(第3級アミンなど)との塩が含まれる。

【0029】

前記有機酸の含有量は、前記親水性重合体100重量部に対して2~100重量部、好ましくは5~50重量部、さらに好ましくは10~30重量部程度の割合である。

【0030】

多孔質層と基材との剥離を容易にするために、多孔質層が基材に対して離型性を有していてもよい。また、多孔質層の離型性を向上させるために、多孔質層に離型剤を添加してもよい。

【0031】

離型剤としては、シリコーン系化合物(例えば、シリコーンオイル、シリコーン樹脂、ポリオキシアルキレン単位を有するポリオルガノシロキサン等)、高級脂肪酸又はその塩、高級脂肪酸エステル、ワックス類(例えば、カルナウバワックスなどの植物ロウ、羊毛ワックスなどの動物ロウ、パラフィンワックスなどのパラフィン類、ポリエチレンワックス等)、フッ素含有化合物(例えば、フッ素オイル、ポリテトラフルオロエチレン等)等が挙げられる。これらの離型剤はエマルジョン形態で使用してもよい。これらの離型剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0032】

離型剤の使用量は、例えば、固形分換算で、多孔質層を構成する重合体100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部（例えば、0.1~2）程度である。

【0033】

また、多孔質層の離型性を向上させるために、多孔質層に微粒子を含有させてよい。微粒子としては、例えば、無機微粒子（ホワイトカーボン、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、ゼオライト、アミノ珪酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成珪成土、炭酸マグネシウム、アルミナ、シリカ、タルク、カオリン、デラミカオリン、クレー、酸化亜鉛、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、セリサイト、ベントナイト、スメクタイト等の鉱物質微粒子など）、有機微粒子（ポリスチレン樹脂、アクリル系樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の架橋又は非架橋有機微粒子、微小中空粒子などの有機質微粒子など）が挙げられる。これらの微粒子は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。微粒子の平均粒径は1~30μm、好ましくは2~25μm（例えば、2~20μm）程度であり、通常、5~25μm（例えば、10~25μm）程度である。

【0034】

微粒子の使用量は、例えば、固形分換算で、多孔質層を構成する重合体100重量部に対して0.05~10重量部、好ましくは0.1~5重量部、さらに好ましくは0.15~3重量部程度である。

【0035】

本発明では、多孔質層と基材とは剥離可能であり、多孔質層と基材との層間接着強度は用途に応じて適宜選択されるが、1~500g/15mm（例えば、2~500g/15mm）程度、好ましくは1~200g/15mm（例えば、7~200g/15mm）程度、さらに好ましくは2~150g/15mm（例えば、2~140g/15mm）程度であり、通常、3~100g/15mm（例えば、10~60g/15mm）の範囲から選択できる。

【0036】

また、本発明では、画像形成後の記録用シートにおいて、非画像部における多孔質層と基材との層間接着強度を F_n とし、画像部における多孔質層と基材との層間接着強度を F_p としたとき、下記式（1）を満足してもよく、好ましくは下記式（2）、さらに好ましくは下記式（3）を満足してもよい。なお、画像部の形成条件は後述する実施例のインク吸収性試験における条件と同様である。

【0037】

$$|F_p - F_n| < 150 \text{ g}/15 \text{ mm} \quad (1)$$

$$|F_p - F_n| < 120 \text{ g}/15 \text{ mm} \quad (2)$$

$$|F_p - F_n| < 90 \text{ g}/15 \text{ mm} \quad (3)$$

多孔質層の表面及び内部での平均孔径は $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $0.01 \sim 8 \mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ （例えば、 $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ ）程度の範囲から選択できる。平均孔径が $0.005 \mu\text{m}$ 未満では、インクの吸収性が不充分な虞があり、平均孔径が $10 \mu\text{m}$ を超えると耐水性や印字品質が低下しやすい。

【0038】

インク吸収性は多孔質層の空孔率にも影響される。多孔質層の空孔率は $40 \sim 80\%$ 程度、好ましくは $42 \sim 75\%$ 程度の範囲から選択できる。空孔率が 40% 未満では、吸収面の表面積が少ないため、膜のインクに対する吸収能が低く、 80% を超えると、多孔質層自体の強度が低下する虞がある。

【0039】

多孔質層の厚さは、特に制限されず、用途に応じて選択できるが、例えば $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $3 \sim 50 \mu\text{m}$ （例えば、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ ）程度の範囲から選択できる。多孔質層の厚さが $1 \mu\text{m}$ 未満では、耐水性が不充分であり、 $100 \mu\text{m}$ を超えると、透明性が低下したり、インクの吸収性が低下する虞がある。

【0040】

さらに、多孔質層は慣用の添加剤、例えば、架橋剤、硬化剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤（抗酸化剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、耐光安定剤等）、染料、顔料、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、充填剤、ゲル化剤等

を含んでいてもよい。

【0041】

[製造方法]

本発明の記録用シートは、基材シートの少なくとも片面に、多孔質層を形成することにより製造することができる。

【0042】

多孔質層は、良溶媒と貧溶媒とを用いて高分子をミクロ相分離させる相分離法、高分子を発泡させて孔を形成する発泡法、高分子フィルムを延伸処理する延伸法、放射線を高分子フィルムに照射して孔を形成する放射線照射法、溶媒に可溶な高分子又は無機塩類と前記溶媒に不溶な高分子とからなるフィルムから、前記溶媒により可溶な成分を抽出除去して孔を形成する抽出法、高分子粒子を部分融着したりバインダーなどで固めて粒子間の間隙を孔として利用する焼結法等により製造することができる。

【0043】

これらの方法のうち、良溶媒と貧溶媒とを用いて高分子をミクロ相分離させる相分離法が好ましく使用され、ミクロ層分離法には、例えば、乾式相転換法（主として重合体、この重合体に対する良溶媒、及びこの重合体に対する貧溶媒でかつ前記良溶媒よりも高沸点である溶媒で構成されている塗布液を塗布後、乾燥することにより多孔質層を得る方法）や、湿式相転換法（少なくとも前記重合体に対する良溶媒を含む塗布液を流延又は塗布し、前記重合体に対する貧溶媒に浸漬して、相分離を生じさせて多孔質層を形成得る方法）等が含まれるが、乾式相転換法が量産性に優れているので、特に好ましく使用される。

【0044】

乾式相転換法による多孔質層の製造方法は、より詳細には、次の通りである。重合体、この重合体に対する良溶媒、及びこの重合体に対する貧溶媒でかつ前記良溶媒よりも高沸点である溶媒で構成されている塗布液を基材上に塗布し、乾燥を行うと沸点の低い良溶媒が先に蒸発する。その際に、この良溶媒の蒸発の進行に伴い、重合体の溶解性は低下し、重合体はミセルを形成し貧溶媒相と相分離する。さらに、貧溶媒の蒸発が進むと、ミセル同士が接触して網目構造が形成

され、貧溶媒の蒸発の完了により、多孔質層が形成される。

【0045】

良溶媒は、高分子の種類などに応じて選択でき、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のC₃₋₆ジアルキルケトン、シクロヘキサンなど）、エステル類（ギ酸エチルなどのギ酸C₁₋₄アルキルエステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸C₁₋₄アルキルエステル、プロピオン酸エチル、乳酸エチル等）、エーテル類（1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン等の環状又は鎖状C₄₋₆エーテル）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のC₁₋₄アルキルロソルブ）、セロソルブアセテート類（メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のC₁₋₄アルキルセロソルブアセテート）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン等）、ハロゲン化炭化水素類（塩化メチレン、塩化エチレン等）、アミド類（ホルムアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシドなど）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル等）、有機酸類（ギ酸、酢酸、プロピオン酸等）、有機酸無水物（無水マレイン酸、無水酢酸等）、及びこれらの混合物等が例示できる。なお、良溶媒〔例えば、低級アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のC₁₋₄アルキルアルコール、ジアセトンアルコール等）、シクロアルカノール（シクロペントノール、シクロヘキサンノール、メチルシクロヘキサンノール、ジメチルシクロヘキサンノール等のC₁₋₄アルキル基が置換していてもよいC₄₋₈シクロアルカノール）等〕は、樹脂の種類によっては、貧溶媒となる場合がある。良溶媒は、ニトロ化合物（ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン等）などを含んでいてもよい。

【0046】

より具体的には、重合体として酢酸セルロースを用いる場合、好ましい良溶媒には、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ジオキサン、ジメトキシエ

タン、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、又はこれらの混合物、特にアセトンが好ましい。

【0047】

貧溶媒とは、使用する重合体に対する溶解性がないか、又は溶解性の低い溶媒を意味し、種類は、上記良溶媒よりも沸点が高ければ、特に制限されない。貧溶媒としては、例えば、水、エステル類（ギ酸アミル、ギ酸イソアミル等のギ酸C₅₋₈アルキルエステル、酢酸アミル、酢酸ヘキシル、酢酸オクチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-エトキシブチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸3-メトキシブチル等のC₁₋₄アルコキシル基を有してもよいC₂₋₄脂肪族カルボン酸C₆₋₁₀アルキルエステル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル等の安息香酸C₁₋₄アルキルエステル類）、アルコール類（アミルアルコールなどのC₆₋₁₀アルコール類、複素環式アルコール等）、脂肪族多価アルコール類（エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等）、及びこれらの混合物などが例示できる。

【0048】

より具体的には、重合体として酢酸セルロースを用いる場合、好ましい貧溶媒には、蟻酸アミル、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、安息香酸エチル、又はこれらの混合物、特にシクロヘキサノールが好ましい。

【0049】

塗布液中の良溶媒と貧溶媒との割合は、重合体の均一溶液を形成できる限り特に制限されず、目的とする多孔質層の空孔比率などによって適宜選択すればよいが、通常、良溶媒100重量部に対して、貧溶媒0～300重量部程度、好ましくは3～250重量部程度、さらに好ましくは5～250重量部程度の範囲から選択できる。

【0050】

塗布液中の重合体の含有量は、重合体の重合度などに応じて選択でき、例えば、1～30重量%、好ましくは1～25重量%、特に3～20重量%（例えば、3～15重量%）程度の範囲から選択できる。

【0051】

塗布液中には、本発明の特性を損なわない範囲で慣用の添加剤、例えば、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤等を添加してもよい。

【0052】

前記重合体、良溶媒及び貧溶媒の混合方法は、常法により、重合体を良溶媒に添加して溶解し、貧溶媒を添加して攪拌混合するなどの方法で行うことができる。

【0053】

多孔質層の塗布方法は、特に限定されず、ロールコーティング、エアナイフコーティング、ブレードコーティング、ロッドコーティング、バーコーティング、コンマコーティング法等の公知の方法を適用することができる。

【0054】

多孔質層の乾燥方法は、特に限定されず、乾式相転換法を用いる場合には、まず、良溶媒が蒸発して重合体がミセル化し、続いて貧溶媒の蒸発によりその重合体のミセル同士が接触して網目構造を形成するように、温度、蒸気圧等を制御する必要がある。

【0055】

本発明の記録用シートにおいて、多孔質層は基材の片面のみに形成されていてもよく、両面に形成されていてもよい。多孔質層の形成は、基材の上に重合体を含む塗布液を塗布し、成膜工程で多孔質層の孔を形成してもよく、また、基材の上に、例えば、乾式相転換法などで別途調製した多孔質層を積層してもよい。

【0056】

本発明の記録用シートは、透明基材を使用する場合、可視光に対して透明である方が好ましく、例えば、波長400nmでの光線透過率が、45%以上（すなわち45~100%）、好ましくは60~100%（例えば、70~100%）程度の範囲から選択できる。尚、用途によっては不透明基材を使用することもある。

【0057】

このようにして得られた記録用シートは、インクが記録用シート表面に到着後

、多孔質層に速やかに確実に吸収保持されることにより、記録用シートの表面でインクが長時間べたついたまま残留せず、インクの流れ出しや混合が生じず、良好な画像を記録することができる。

【0058】

本発明においては、記録用シートの多孔質層上に画像又は文字を記録した後、多孔質層を基材から剥離して記録画像を形成できる。本発明の記録画像の形成方法では、多孔質層が基材から剥離可能であるため、多孔質層の剥離により、多孔質層に形成された画像の鮮明性、色再現性及び透明性を改善できる。

【0059】

また、記録用シートの多孔質層上に画像又は文字を記録した後、カバーシートを多孔質層上に積層して一体化し、さらにそのカバーシート及び多孔質層を基材から剥離して記録画像を形成してもよい。カバーシートとしては、前記基材フィルム、特に透明性フィルムが使用できる。本発明の記録画像の形成方法では、多孔質層が基材から剥離可能であるため、円滑に多孔質層を転写又は移行することができる。特に、画像部分と非画像部分との層間接着強度の差が少ないシートでは、剥離作業性に優れる。また、多孔質層を相対的に耐水性の低い基材から剥離し、カバーシートとともに用いることで（例えば、多孔質層を有するカバーシートを多孔質層を内側にして貼着するなど）、耐水性に対する要求が厳しい屋外使用にも好適である。

【0060】

本発明の記録用シートは、インクの小滴を吐出させて記録するインクジェット方式の記録用シートとして有用であるが、特に透明性や表面光沢を要求されるOHPシートや高画質画像用シートに有用である。

【0061】

【発明の効果】

本発明では、インクの吸収性、耐ブロッキング性に優れるとともに、表面光沢、記録画像の鮮明性に優れ、かつ記録画像の耐水性、耐候性、色再現性にも優れる記録用シートを製造できる。さらに、多孔質層と基材との間に適度な層間接着強度を形成するとともに、優れた剥離性を有する記録用シートを製造できる。

【0062】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0063】

実施例及び比較例で得られた記録用シートについて、インク吸収性、耐水性、画像の解像度、耐ブロッキング性、及び層間接着強度を以下のように評価した。

【0064】

【インク吸収性】

インクジェットプリンター（グラフテック社製、Master Jet-JC2008）を使用し、実施例及び比較例で得られた記録用シートに、顔料タイプ水性インク（シアン、イエロー、マゼンタの各々の色）をベタで印字し、記録画像を形成した。印字した後、一定時間ごとに印字部上にPPC用コピー用紙を載せ、コピー用紙の上から荷重 250 g/cm^2 を10秒間かけた後、コピー用紙を剥がし、インクの裏移りの程度を目視で判断し、裏移りが認められなくなるまでの時間を測定した。

【0065】

【耐水性-1】

実施例及び比較例で得られた記録用シートにインク吸収性試験と同じ印字を行い、25°Cにて充分に水を含んだ綿棒で印字部を3往復拭き、綿棒へのインクの付着具合を、下記の基準に従い目視で評価した。

【0066】

◎：綿棒への付着なし。

○：綿棒へインクが少し付着し、印字部分が薄くなる。

×：拭いた部分の被覆層が完全に剥離する。

【0067】

【耐水性-2】

実施例で得られた記録用シートにインク吸収性試験と同じ印字を行い、常温の水に24時間浸せきした後、外観を下記の基準に従い目視で評価した。

【0068】

- ：異常なし。
- △：画像部が若干溶出。
- ×：画像部の大部分が溶出。

【0069】

[画像の解像度]

インクジェットプリンター（グラフテック社製、Master Jet-JC2008）を使用し、実施例及び比較例で得られた記録用シートに、イエローベースのマゼンタライン（幅 $100\mu\text{m}$ ）を印字後、顕微鏡で50倍に拡大してドットの観察を行い、下記の基準に従い評価した。

【0070】

- ◎：ドットの周囲への滲みがほとんどない。
- ：ドットの周囲への滲みが少しあり、実測値が $120\mu\text{m}$ を超える。
- ×：ドットの周囲への滲みがあり、隣接するイエローとマゼンタのドットの境目が不明瞭である。

【0071】

[耐ブロッキング性]

実施例及び比較例で得られた記録用シートを2枚以上重ねて、その上から $40\text{g}/\text{cm}^2$ をの荷重をかけて、 40°C 、90%RH温度下で1日保存し、下記の基準に従い評価した。

【0072】

- ◎：マッティング、ブロッキングともになし。
- ：マッティングはあるが、ブロッキングなし。
- ×：ブロッキングしている。

【0073】

[層間接着強度]

実施例及び比較例で得られた記録用シートの多孔質層表面にセロハンテープを貼り付け、 15mm 幅にサンプルを切り出し、引張試験機オリエンテック（株）テンションUCT-5Tを使用して、剥離強度 $200\text{mm}/\text{min}$ で測定した。

【0074】

実施例1

インクジェット対応P P C用紙（紀州製紙（株）製、F Cドリーム）の片面上に、以下に示す樹脂溶液aを塗布し、70°Cで5分間乾燥して、平均孔径が1μmの孔が高密度に存在する厚さ8μmの多孔質層を形成した。得られた記録用シートの評価結果を表1に示す。

【0075】

[樹脂溶液a]

酢酸セルロース（平均酢化度：55%、平均重合度：170）を10重量%の濃度で含むアセトン溶液100重量部に対して、フタル酸2重量部と、シクロヘキサンノール100重量部とを添加して樹脂溶液aを作製した。

【0076】

実施例2

ケント紙（特殊製紙（株）製、ホワイトエクセルケント）の片面上に、以下に示す樹脂溶液bを塗布し、70°C、90%RHで1.5分間乾燥した後、120°Cで3分間乾燥して、平均孔径が0.3μmの孔が高密度に存在する厚さ7μmの多孔質層を形成した。得られた記録用シートの評価結果を表1に示す。

【0077】

[樹脂溶液b]

アクリロニトリル（AN）-ビニルピロリドン（VP）共重合体（DUY、AN/VP=0.98/0.02（モル比）、ダイセル化学工業（株）製）を10重量%の濃度で含むN,N-ジメチルホルムアミド溶液100重量部に対して、フタル酸2重量部と、酢酸3-メトキシブチル1.5重量部とを添加して樹脂溶液bを作製した。

【0078】

実施例3

アート紙（特殊製紙（株）製、Npiダルアート紙）の片面上に、以下に示す樹脂溶液cを塗布し、60°C、95%RHで1.5分間乾燥した後、120°Cで3分間乾燥して、平均孔径が0.6μmの孔が高密度に存在する厚さ11μmの

多孔質層を形成した。得られた記録用シートの評価結果を表1に示す。

【0079】

[樹脂溶液c]

ポリメチルメタクリレート (Scientific Polymer Products社製) を10重量%の濃度で含むN, N-ジメチルホルムアミド溶液100重量部に対して、p-トルエンスルホン酸1.2重量部と、酢酸3-メトキシブチル1.5重量部とを添加して樹脂溶液cを作製した。

【0080】

比較例1

厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（デュポンジャパン社製、メリネックス339）の片面上に、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学社製、OKS-7158G）の18%水溶液を塗布液として塗布し、120°Cで5分間乾燥して厚さ15μmの受像層を形成した。得られた記録用シートの評価結果を表1に示す。

【0081】

【表1】

表1

	インク 吸収性	耐水性 -1	画像 解像度	耐ブロッ キング性	層間強度
実施例1	1分以下	◎	◎	◎	30g/15mm
実施例2	1分以下	◎	◎	◎	50g/15mm
実施例3	1分以下	◎	◎	◎	40g/15mm
比較例1	3分	×	○	×	-

【0082】

実施例4

実施例1で得られた記録用シートにインク吸収性試験と同じ印字を行った後、層間接着強度(F_p)を測定した。先に測定した層間接着強度(F_n)とともに、結果を表2に示す。なお、シアン、マゼンタ、イエロー部分ともに同じ傾向であったので、代表してシアン部のデータで示した（以下、同様）。

【0083】

次に、印字後のシート表面に表面保護シート（桜井（株）製、LAGプロテクトG055AV50：粘着剤付き）を多孔質層の上にラミネートした。そして、多孔質層と一体になった表面保護シートを記録用シートから剥離した。剥離時には、ほとんど抵抗を感じずにきれいに多孔質層と基材との層間で剥離した。耐水性－2試験の結果を表2示す。

【0084】

実施例5

実施例2で得られた記録用シートにインク吸収性試験と同じ印字を行った後、層間接着強度（F_p）を測定した。先に測定した層間接着強度（F_n）とともに、結果を表2に示す。

【0085】

次に、印字後のシート表面に表面保護シート（桜井（株）製、LAGプロテクトG055AV50：粘着剤付き）を多孔質層の上にラミネートした。そして、多孔質層と一体になった表面保護シートを記録用シートから剥離した。剥離時には、ほとんど抵抗を感じずにきれいに多孔質層と基材との層間で剥離した。耐水性－2試験の結果を表2示す。

【0086】

実施例6

実施例3で得られた記録用シートにインク吸収性試験と同じ印字を行った後、層間接着強度（F_p）を測定した。先に測定した層間接着強度（F_n）とともに、結果を表2に示す。

【0087】

次に、印字後のシート表面に表面保護シート（桜井（株）製、LAGプロテクトG055AV50：粘着剤付き）を多孔質層の上にラミネートした。そして、多孔質層と一体になった表面保護シートを記録用シートから剥離した。剥離時には、ほとんど抵抗を感じずにきれいに多孔質層と基材との層間で剥離した。耐水性－2試験の結果を表2示す。

【0088】

【表2】

表2

	Fp/Fn/Fp-Fn (g/15mm)	耐水性-2
実施例1	70/30/40	×
実施例2	50/50/0	×
実施例3	50/40/10	×
実施例4	70/30/40	○
実施例5	50/50/0	○
実施例6	50/40/10	○

【0089】

表2には実施例1～3で得られた記録用シートの耐水性-2試験の結果も示したが、これらに比べて、実施例5～8で得られた記録用シートは著しく高い耐水性を示した。従って、実施例4～6で得られた記録用シートはサインディスプレイなど屋外使用に耐える高い耐水性を実現できる。

【0090】

比較例2

厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート合成紙（東洋紡績（株）製、クリスパーG2323）の片面上に、変性ポリビニルアルコール（日本合成化学（株）製、OKS-7158G）を15重量%の濃度で含む水溶液100重量部にマレイン酸を1.5重量部添加した塗布液を塗布し、120℃で5分間乾燥して厚さ15μmのインク吸収層を設けた。次に、この上に、酢酸セルロース（平均酢化度：55%、平均重合度：170）を10重量%の濃度で含むアセトン溶液100重量部にシクロヘキサンオール100重量部を添加したドープを塗布し、80℃、90%RHの雰囲気下で3分間乾燥して、平均孔径が0.9μmの孔が高密度に存在する厚さ8μmの多孔質層を形成した。

【0091】

層間接着強度を測定したところ、多孔質層とインク吸収層との間のFnは70g/15mmであった。

【0092】

インクの吸収性を評価したところ、1分以内で乾燥した。ところが、実施例4と同様に保護フィルムをラミネートして剥離しようと試みたが、多孔質層が凝集

破壊して、印刷画像が潰れてしまい、層間接着強度F_pは測定できなかった。これは、印字後、顔料インク中の溶媒と変性ポリビニルアルコールの流動体が多孔質層へ流れ込み、インク吸収層と一体化してしまったためと推定される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インク吸収性、耐ブロッキング性、表面光沢、記録画像の耐水性、耐候性、鮮明性、色再現性に優れた記録用シートを得る。

【解決手段】 基材の少なくとも一方の面に、親水性重合体、親水性重合体の良溶媒、親水性重合体の貧溶媒、及び20°Cにおける水100gに対する溶解性が0.01~2g/100ml程度の有機酸を含む樹脂溶液を塗布した後、相転換法により多孔質層を形成する。親水性重合体は、セルロース誘導体、ビニル系重合体及びポリスルホン系重合体から選択された少なくとも一種であつてよい。多孔質層の平均孔径は、0.005~10μm程度である。多孔質層と基材とは、剥離可能であつてよく、多孔質層と基材との層間接着強度が1~500g/15mm程度である。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名 ダイセル化学工業株式会社